

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-2816

(P2004-2816A)

(43) 公開日 平成16年1月8日(2004.1.8)

(51) Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C O 8 L 59/02

C O 8 L 59/02

4 J 0 0 2

C O 8 L 75/04

C O 8 L 75/04

C O 8 L 83/10

C O 8 L 83/10

審査請求 未請求 請求項の数 11 O L (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2003-110567 (P2003-110567)
 (22) 出願日 平成15年4月15日 (2003. 4. 15)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-112469 (P2002-112469)
 (32) 優先日 平成14年4月15日 (2002. 4. 15)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000000033
 旭化成株式会社
 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
 (72) 発明者 堀尾 光宏
 千葉県袖ヶ浦市中袖5番地1 旭化成株式
 会社内
 (72) 発明者 土岐 眞
 千葉県袖ヶ浦市中袖5番地1 旭化成株式
 会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物及びその成形体

(57) 【要約】

【課題】 ポリオキシメチレン樹脂に耐衝撃性、制振性能と優れた摺動性を付与する組成物を提供。

【解決手段】 (A) ポリオキシメチレン樹脂 80～99.5重量部と、熱可塑性ポリウレタン (b-1) と、芳香族ビニル化合物単位の重合体ブロックと共役ジエン化合物単位の重合体ブロックからなる重合体ブロック (b-2) との共重合体 (B) 0.5～70重量部からなる樹脂 100重量部に対して、(C) シリコン化合物 0.05～15重量部、(D) 潤滑剤 10重量部以下、であるポリオキシメチレン樹脂組成物。

【選択図】 選択図なし

【特許請求の範囲】

【請求項1】

A成分30～99.5重量部および(B)成分0.5～70重量部からなり、(A)成分と(B)成分の合計量100重量部に対して、(C)成分0.05～15重量部および(D)成分10重量部以下を配合してなるポリオキシメチレン樹脂組成物。

ただし、

(A)成分は、ポリオキシメチレン樹脂。

(B)成分は、熱可塑性ポリウレタン(b-1)成分と、芳香族ビニル化合物単位の重合体ブロックと共役ジエン化合物単位の重合体ブロックからなる重合体ブロック(b-2)成分との共重合体。

(C)成分は、シリコン化合物。および

(D)成分は、潤滑剤。

【請求項2】

(A)成分および(B)成分の合計100重量部に対して、無機充填材(E)成分を0.1～150重量部を添加してなる請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】

請求項1または2に記載のポリオキシメチレン樹脂組成物を成形して得られる成形体。

【請求項4】

請求項1または2に記載のポリオキシメチレン樹脂組成物を成形、切削、または成形・切削加工して得られる機構部品、アウトサートシャーシの樹脂部品、シャーシ、トレイ及び側板からなる群から選ばれた少なくとも一種の部品。

【請求項5】

機構部品が、ギヤ、カム、スライダ、レバー、アーム、クラッチ、関節、軸、軸受け、キーステム、キートップからなる群から選ばれる少なくとも一種の部品である請求項4に記載の部品。

【請求項6】

プリンター及び複写機に代表されるOA機器に使用される請求項4または5に記載の部品。

【請求項7】

VTRおよびビデオムービーに代表されるビデオ機器に使用される請求項4または5に記載の部品。

【請求項8】

カセットプレーヤー、LD、MD、CD(含CD-ROM、CD-R、CD-RW)、DVD(含DVD-ROM、DVD-R、DVD-RAM、DVD-Audio)、ナビゲーションシステムおよびモバイルコンピュータに代表される音楽、映像、または情報機器に使用される請求項4または5に記載の部品。

【請求項9】

携帯電話、およびファクシミリに代表される通信機器に使用される請求項4項または5に記載の部品。

【請求項10】

自動車内外装部品に使用されるクリップ、スルーアンカー、タンク、燃料タンク、燃料タンクおよびその周辺部品に使用される請求項4または5に記載の部品。

【請求項11】

使い捨てカメラ、玩具、ファスナー、コンベア、バックル、および住設機器に代表される工業雑貨に使用される請求項4または5に記載の部品。

【発明の詳細な説明】

本発明は、ポリオキシメチレン樹脂に優れた耐衝撃性、制振性能及び揺動性能を付与した材料である。本発明の組成物は精密機器、家電・OA機器、自動車、工業材料及び雑貨などにおける部品に好適である。

【0001】

10

20

30

40

50

【従来技術】

ポリオキシメチレン樹脂はバランスのとれた機械的性質と優れた耐摩耗性をもつエンジニアリング樹脂として、各種の機構部品をはじめ、OA機器などに広く用いられている。しかしながら、

ポリオキシメチレン樹脂は耐衝撃性が十分なレベルではない。このため、ポリオキシメチレン樹脂とエラストマー成分との組成物とする試みがなされている。ポリオキシメチレン樹脂にポリウレタン樹脂を配合する技術（例えば、特許文献1、2参照）が、ポリオキシメチレン樹脂にオレフィン系エラストマーとポリウレタンを配合する技術（例えば、特許文献3参照）が、ポリアセタール樹脂に多層インターポリマーと熱可塑性ポリウレタンを配合する技術（例えば、特許文献4参照）が、ポリオキシメチレンに熱可塑性ポリウレタンとポリエーテルブロックコポリアミドを配合する技術（例えば、特許文献5参照）などが示されている。これらの技術の中で、実用レベルにあるのはポリウレタンを添加する技術であるが、この組成物は低温での耐衝撃性が不十分であるとともに、摺動性能が著しく劣る問題があった。

10

【0002】

この低温での耐衝撃性を改良するために、熱可塑性ポリウレタンブロックと共役ジエン化合物単位と芳香族ビニル化合物単位のプロックからなる樹脂とポリアセタール樹脂との組成物が、示されており（例えば、特許文献6参照）、この材料は引っ張り破断伸度、低温での耐衝撃性に優れた材料であるが、前記したポリウレタン系と同様に摺動性能が著しく劣っている。しかし、上記特許文献6には、酸化防止剤、紫外線吸収剤、老化防止剤、帯電防止剤、加水分解防止剤、可塑剤等の各種添加剤、タルク、マイカ、炭酸カルシウムなどのフィラー及びポリオレフィン樹脂、ポリスチレン類、PPE、各種TPEなどが含有しても良い旨の記載があるが、潤滑剤や摺動性改良に関する提案は無い。

20

摺動性能を改良するために、ポリオキシメチレン、弾性ポリウレタン及びポリオルガノシロキサンを配合する技術（例えば、特許文献7参照）が示されている。この組成物は摺動性能はある程度改良されているが不十分であり、さらにウェルド強度低下と薄肉成形品での剥離が問題であった。

【0003】

【特許文献1】

特開昭59-155453号公報

30

【特許文献2】

特開昭59-145243号公報

【特許文献3】

特開昭54-155248号公報

【特許文献4】

特開昭62-036451号公報

【特許文献5】

特開昭63-280758号公報

【特許文献6】

特開平9-310017号公報

40

【特許文献7】

特開昭63-344号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記のような状況のもとでなされたものであって、ポリオキシメチレン樹脂に耐衝撃性能、制振性能および摺動性能を併せ持つ組成物を提供することである。

【0005】

【課題と解決するための手段】

本発明者らは、ポリオキシメチレン樹脂の耐衝撃性を改良するために各種の耐衝撃改良材と潤滑剤を検討し、本発明を完成させた。

50

すなわち、本発明は、以下の1～11の発明に関する。

1. A成分30～99.5重量部および(B)成分0.5～70重量部からなり、(A)成分と(B)成分の合計量100重量部に対して、(C)成分0.05～15重量部および(D)成分10重量部以下を配合してなるポリオキシメチレン樹脂組成物。

ただし、

(A)成分は、ポリオキシメチレン樹脂、

(B)成分は、熱可塑性ポリウレタン(b-1)成分と、芳香族ビニル化合物単位の重合体ブロックと共役ジエン化合物単位の重合体ブロックからなる重合体ブロック(b-2)成分との共重合体、

(C)成分は、シリコン化合物、および

(D)成分は、潤滑剤。

10

【0006】

2. (A)成分および(B)成分の合計100重量部に対して、無機充填材(E)成分を0.1～150重量部を添加してなる上記1に記載の樹脂組成物。

3. 上記1または2に記載のポリオキシメチレン樹脂組成物を成形して得られる成形体。

4. 上記1または2に記載のポリオキシメチレン樹脂組成物を成形、切削、または成形・切削加工して得られる機構部品、アウトサートシャーシの樹脂部品、シャーシ、トレイ及び側板からなる群から選ばれた少なくとも一種の部品。

5. 機構部品が、ギヤ、カム、スライダ、レバー、アーム、クラッチ、関節、軸、軸受け、キーステム、キートフからなる群から選ばれる少なくとも一種の部品である上記4に記載の部品。

20

【0007】

6. フリッター及び複写機に代表されるOA機器に使用される上記4または5に記載の部品。

7. VTRおよびビデオムービーに代表されるビデオ機器に使用される上記4または5に記載の部品。

8. カセットプレーヤー、LD、MD、CD(含CD-ROM、CD-R、CD-RW)、DVD(含DVD-ROM、DVD-R、DVD-RAM、DVD-Audio)、ナビゲーションシステムおよびモバイルコンピュータに代表される音楽、映像、または情報機器に使用される上記4または5に記載の部品。

30

【0008】

9. 携帯電話、およびファクシミリに代表される通信機器に使用される上記4項または5に記載の部品。

10. 自動車内外装部品に使用されるクリップ、スルーアンカー、タンク、燃料タンク、燃料タンクおよびその周辺部品に使用される上記4または5に記載の部品。

11. 使い捨てカメラ、玩具、ファスナー、コンベア、バックル、および住設機器に代表される工業雑貨に使用される上記4または5に記載の部品。

【0009】

本発明の(A)成分に用いられるポリオキシメチレン樹脂は、ホルムアルデヒド、またはその3量体であるトリオキサンや4量体であるテトラオキサンなどの環状オリゴマーを重合し、重合体の両末端をエーテル、エステル基により封鎖したホモポリマーをはじめ、ホルムアルデヒドまたはその3量体であるトリオキサンや4量体であるテトラオキサンと、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1,3-ジオキサラン、グリコールのホルマール、ジグリコールのホルマールなどとの共重合させて得られた炭素数2～8のオキシアルキレン単位をオキシメチレンに対して、0.1～40モル%を含有するオキシメチレンコポリマーや、さらに分岐状分子鎖を有するもの、オキシメチレン単位からなるセグメント50重量%以上と異種セグメント50重量%以下とを含有するオキシメチレンブロックポリマーから選ばれる少なくとも一種である。

40

【0010】

オキシメチレンブロックポリマーとしては、特開57-31918号公報に示されるポリ

50

アルキレングリコールとポリオキシメチレンホモポリマーとのブロックポリマー、特願平11-216654号公報に開示された水素添加ポリブタジエンとオキシメチレンコポリマーのブロックポリマーが好ましい。また、これらポリオキシメチレン樹脂は、その目的によって使い分けすることが出来る。撓動性や剛性の観点からはホモポリマーやモノマー量の少ないコポリマーの使用が好ましく、熱安定性や耐衝撃性の観点からはモノマー量の多いコポリマーや水素添加ポリブタジエンとオキシメチレンコポリマーのブロックポリマーの使用が好ましい。

【0011】

本発明の用途には、撓動性と熱安定性の観点からポリオキシメチレンコポリマーが最も好ましい。また、本発明で用いるポリオキシメチレン樹脂のメルトフローレート（ASTM D1238-57Tの条件で測定）は、成形加工の面から0.5g/10分以上であり、耐久性の面から100g/10分、好ましくは1.0g/10分から80g/10分、さらに好ましくは5~60g/10分、最も好ましくは7~50g/10分の範囲である。

本発明のポリオキシメチレン樹脂には、従来のポリオキシメチレン樹脂に使用されている安定剤、例えば熱安定剤、耐候（光）安定剤等を単独、またはこれらを組み合わせて用いることが出来る。熱安定剤としては、酸化防止剤、ホルムアルデヒドやギ酸の捕捉剤およびこれらの併用が効果を発揮する。酸化防止剤としては、ヒンダードフェノール系酸化防止剤が好ましい。

【0012】

例えば、n-オクタデシル-3-(3',5'-ジセブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-フロビオネート、n-オクタデシル-3-(3'-メチル-5'-セブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-フロビオネート、n-テトラデシル-3-(3',5'-ジセブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-フロビオネート、1,6-ヘキサンジオールビス-(3-(3,5-ジセブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-フロビオネート)、1,4-ブタンジオールビス-(3-(3,5-ジセブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-フロビオネート)、トリエチレングリコールビス-(3-(3'-セブチル-5'-メチル-4'-ヒドロキシフェニル)-フロビオネート)である。

【0013】

また、テトラキス-(メチレン-3-(3',5'-ジセブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-フロビオネートメタン、3,9-ビス(2-(3-(3'-セブチル-4'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)-フロビオニルオキシ)-1,1-ジメチルエチル)2,4,8,10-テトラオキサスピロ(5,5)ウンデカン、N,N'-ビス-3-(3',5'-ジセブチル-4'-ヒドロキシフェノール)アリビオニルヘキサメチレンジアミン、N,N'-テトラメチレンビス-3-(3'-メチル-5'-セブチル-4'-ヒドロキシフェノール)フロビオニルジアミン、N,N'-ビス-(3-(3,5-ジセブチル-4'-ヒドロキシフェノール)フロビオニル)ヒドラジン、N-サリチロイル-N'-サリチリデンヒドラジン、3-(N-サリチロイル)アミノ-1,2,4-トリアゾール、N,N'-ビス(2-(3-(3,5-ジセブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-フロビオニルオキシ)エチル)オキシアミド等がある。

【0014】

これらヒンダードフェノール系酸化防止剤のなかでも、トリエチレングリコールビス-(3-(3'-セブチル-5'-メチル-4'-ヒドロキシフェニル)-フロビオネート)、テトラキス-(メチレン-3-(3',5'-ジセブチル-4'-ヒドロキシフェニル)-フロビオネートメタンが好ましい。

【0015】

ホルムアルデヒドやギ酸の捕捉剤としては、(イ)ホルムアルデヒド反応性窒素を含む化合物および重合体、(ロ)アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、無機酸塩、およびカルボン酸塩が挙げられる。(イ)ホルムアルデヒド反応性窒素を含む化合物および重合体としては、ジシアンジアミド、メラミン、メラミンとホルムアルデヒドとの共縮

10

20

30

40

50

合物、ポリアミド樹脂（例えばナイロン4-6、ナイロン6、ナイロン6-6、ナイロン6-10、ナイロン6-12、ナイロン12、ナイロン6/6-6、ナイロン6/6-6/6-10、ナイロン6/6-12等）、ポリ-β-アラニン、ポリアクリルアミド等が挙げられる。これらの中では、メラミンとホルムアルデヒドとの共縮合物、ポリアミド樹脂、ポリ-β-アラニン、ポリアクリルアミドが好ましく、ポリアミド樹脂とポリ-β-アラニンがさらに好ましい。

【0016】

(ロ) アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、無機酸塩、およびカルボン酸塩としては、例えば、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウムもしくはバリウムなどの水酸化物、上記金属の炭酸塩、リン酸塩、珪酸塩、酸塩、カルボン酸塩が挙げられる。具体的にはカルシウム塩が最も好ましく、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、リン酸カルシウム、珪酸カルシウム、酸カルシウム、および脂肪酸カルシウム塩（ステアリン酸カルシウム、ミリスチン酸カルシウム等）であり、これら脂肪酸は、ヒドロキシル基で置換されていてもよい。これらの中では、脂肪酸カルシウム塩（ステアリン酸カルシウム、ミリスチン酸カルシウム等）が好ましい。

10

【0017】

耐候（光）安定剤としては、(イ) ベンゾトリアゾール系物質、(ロ) シュウ酸アニリド系物質及び(ハ) ビンゲードアミン系物質が好ましい。(イ) ベンゾトリアゾール系物質としては、例えば2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3, 5-ジセーブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3, 5-ジイソアミルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3, 5-ビス-(α, α-ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール等が挙げられる。

20

【0018】

好ましくは2-[2'-ヒドロキシ-3, 5-ビス-(α, α-ジメチルベンジル)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシ-3, 5-ジセーブチルフェニル)ベンゾトリアゾールである。

(ロ) シュウ酸アニリド系物質としては、例えば、2-エトキシ-2'-エチルオキサリクアシッドビスアニリド、2-エトキシ-5-セーブチル-2'-エチルオキサリクアシッドビスアニリド、2-エトキシ-3'-ドデシルオキサリクアシッドビスアニリド等が挙げられる。これらの物質はそれぞれ単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

30

【0019】

(ハ) ビンゲードアミン系物質としては、4-アセトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ステアロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(フェニルアセトキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ステアリルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ベンジルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-フェノキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(エチルカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(シクロヘキシルカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-(フェニルカルバモイルオキシ)-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンが挙げられる。

40

【0020】

また、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジン)-カーボネート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジン)-オキサレート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジン)-マロネート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル

50

ル-4-ビペリジル)-セバケート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)-アジペート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)-テレフタレート、1, 2-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジジオキシ)-エタン、 α , α' -ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジジオキシ)- ρ -キシレンが挙げられる。

【0021】

また、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)トリレン-2, 4-ジカルバメート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)-ヘキサメチレン-1, 6-ジカルバメート、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)-ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボキシレート、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)-ベンゼン-1, 3, 4-トリカルボキシレート等が挙げられ、好ましくはビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル)-セバケートである。上記ヒンダードアミン系物質はそれぞれ単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。また上記ベンゾトリアゾール系物質、シュウ酸アニリド系物質とヒンダードアミン系物質の組合せが最も好ましい。

【0022】

本願の樹脂組成物における安定剤の好ましい組み合わせは、「ヒンダードフェノール(特にトリエチレングリコール-ビス-(3-(3-セーブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)-フロビオネート)、テトラキス-(メチレン-3-(3', 5'-ジセーブチル-4'-ヒドロキシフェニル)フロビオネートメタン))」、「ホルムアルデヒド反応性窒素を含む重合体(特にポリアミド樹脂、ポリ- β -アラニン)」および「アルカリ土類金属の脂肪酸塩(特に脂肪酸カルシウム塩)」の併用である。その添加量は、ポリオキシメチレン樹脂に対して、「ヒンダードフェノール」0.1~0.5重量%、「ホルムアルデヒド反応性窒素を含む重合体」0.1~0.5重量%、および「アルカリ土類金属の脂肪酸塩(特に脂肪酸カルシウム塩)」0.1~0.3重量%の範囲である。

【0023】

本発明の(B)成分に用いられる熱可塑性ポリウレタン(b-1)成分と、芳香族ビニル化合物単位の重合体ブロックと共投ジエン化合物単位の重合体ブロックからなる重合体ブロック(b-2)成分との共重合体であって、特開平6-100654号公報や、特開平9-310017号公報で示される方法製造することが出来る。具体的には、芳香族ビニルモノマー、共投ジエンモノマーをアチルリチウムを重合開始剤としてリビングポリマーを製造し、その重合活性末端をエチレンオキサイドで処理することにより、分子鎖の末端に水酸基を有する芳香族ビニル化合物と共投ジエンの共重合体を得る。得られた重合体を公知の(例えば、チーグラ-系の均一触媒、あるいは固体の不均一触媒を用いて接触水添を行う)方法により、分子鎖の末端に水酸基を有する芳香族ビニル化合物と共投ジエンの共重合体のジエン部分を水添したものを得る(以上を2つの官能基含有ポリマーと呼ぶ)。この官能基含有ポリマーを用いて以下の方法で製造される。

【0024】

1) ポリオール、ポリイソシアネートおよび鎖伸長剤から熱可塑性ポリウレタンポリマーを製造した後、前記した官能基含有ポリマーを添加して反応を進行させる方法、2) ポリオール、ポリイソシアネートおよび鎖伸長剤と共に官能基含有ポリマーを、反応の初期に一括して添加して反応を進行させる方法、3) ポリオール、ポリイソシアネートおよび鎖伸長剤から熱可塑性ポリウレタンポリマーを製造し、前記した官能基含有ポリマーとを熔融混練する方法などが挙げられる。反応に際し、各種押出機、ニーダーなどを使用することができ、特に二軸押出機を用いるのが好ましい。ポリウレタンの製造で用いられるポリオールとしては、炭素数2~9の飽和脂肪族グリコールと炭素数4~10の飽和ジカルボン酸もしくは芳香族ジカルボン酸との縮合などによって得られるポリエステルポリオールおよび炭素数2~4のアルキレンオキシドの縮合物、アルキレンオキシドとアルキレングリコールとの縮合物、テトラヒドロフランの開環重合などによって得られるポリエーテルポリオール類の他、ジヒドロキシポリエステルアミド、ジヒドロキシポリアセタール類な

10

20

30

40

50

とを用いることができる。

【0025】

ポリイソシアネートとしては、イソシアネート基を分子中に2個以上含有する公知の脂肪族、脂環族、芳香族の有機ポリイソシアネート、特にヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、トルイレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどのジイソシアネート、トリメチロールプロパンまたはグリセリン1モルに3モルのトルイレンジイソシアネートが付加したトリイソシアネートなどが挙げられる。

鎖伸長剤としては、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオールなどの炭素数2~9の飽和脂肪族グリコールおよび1, 4-キシリレングリコール、フェニレンビス-(β-ヒドロキシエチルエーテル)などの芳香族グリコールなどが挙げられる。

【0026】

また、B成分中の熱可塑性ポリウレタン(b-1)/芳香族ジニル化合物単位の重合体ブロックと共役ジエン化合物単位の重合体ブロックからなる重合体ブロック(b-2)の比率は20/80~80/20であり、好ましくは30/70~70/30である。この熱可塑性ポリウレタン(b-1)/芳香族ジニル化合物単位の重合体ブロックと共役ジエン化合物単位の重合体ブロックからなる重合体ブロック(b-2)からなる共重合体は、株式会社クラレよりTUポリマーとして、Sタイプ、Hタイプ、HMタイプとして市販されている。

【0027】

また、本組成物の(A)成分と(B)成分の割合は、(A)成分が30~99.5重量部に対して(B)成分が70~0.5重量部である。好ましくは(A)成分35~99.0重量部に対して(B)成分が65~1.0重量部、さらに好ましくは(A)成分40~98.0重量部に対して(B)成分が60~2.0重量部である。また、(A)成分と(B)成分は、(A)成分が連続相、(B)成分が分散相として存在することが好ましい。その場合の(B)成分の粒子径は0.01~30μmの範囲が好ましく、さらに好ましい粒子径範囲は0.1~10μm、最も好ましくは0.1~5μmである。なお、分散粒径は押出加工時の混練条件でコントロールする事が可能である。

【0028】

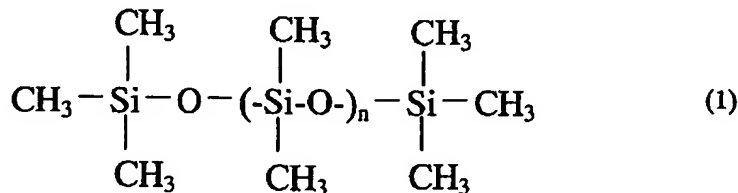
さらに本組成物には、成分(B)を製造する際に残存する(b-1)および(b-2)成分の他、ポリウレタン樹脂やスチレン共役ジエンブロックポリマーを使用することが可能である。その場合の添加量は、効果および相溶性の観点から(B)成分1重量部に対して0.05~5、好ましくは0.2~4重量部である。

本発明の(C)成分に用いられるシリコン化合物は、シリコンガムとポリオレフィン系樹脂にシリコンガムをグラフト反応させた樹脂の少なくとも1種である。

シリコンガムは下式(1)に示される化合物である。

【0029】

【化1】



【0030】

(式中のメチル基は水素、アルキル基、フェニル基、エーテル基、エステル基や反応性置換基であるヒドロキシ基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシル基、カルビノール基、メ

10

20

30

40

50

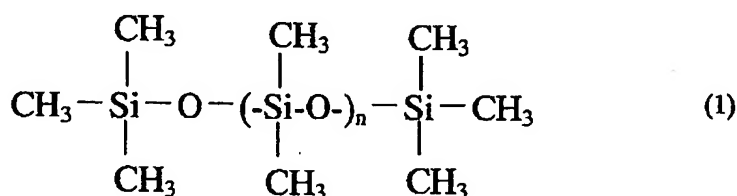
タクリル基、メルカプト基、フェノール基、ビニル基、アリル基、ポリエーテル基、フッ素含有アルキル基などを有する置換基で置換されていても良い。式中 n は平均重合度を示し、 $n=1000\sim10000$ の範囲である。 n が1000未満や10000を超える範囲は撓動性能が不十分なため好ましくない。

【0031】

ポリオレフィン系樹脂にシリコンガムをグラフト反応させた樹脂は、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メチルメタアクリレート共重合体、エチレンエチルアクリレート共重合体、ポリメチルペンテン、ポリプロピレン及びテトラフルオロエチレン-エチレン共重合体などのポリオレフィン系樹脂（これらは必要により酢酸ビニルなどの少量のビニル系単量体を含有していても良い。）に、以下の式（2）に示すポリジメチルシロキサンに代表される化合物をグラフト重合したものである。

【0032】

【化2】



【0033】

（式中のメチル基は水素、アルキル基、フェニル基、エーテル基、エステル基や反応性置換基であるヒドロキシ基、アミノ基、エポキシ基、カルボキシ基、カルビノール基、メタクリル基、メルカプト基、フェノール基、ビニル基、アリル基、ポリエーテル基、フッ素含有アルキル基などを有する置換基で置換されていても良く、グラフトのためにはビニル基又はアリル基を有する置換基、好ましくはビニル基を有することがより好ましい。平均重合度は $n=1000\sim10000$ の範囲である。平均重合度（ n ）1000未満や10000を超える範囲は撓動性能が不十分なため好ましくない。）

【0034】

このポリオレフィンにシリコンガムがグラフトした樹脂は特公昭52-36898号公報に示す様に、前述したポリオレフィン系樹脂とシリコンガムを特定の温度および断条件下で熔融混練することによって製造することが出来る。また、同様の技術は特公昭56-1201号公報や特開平1-230652号公報に詳細に示されている。また、ポリオレフィン系樹脂とシリコンガムを熔融混練するに際して、極微量の有機過酸化物を用いる事も後述するグラフト率の範囲内であれば可能である。

【0035】

本願のポリオレフィン系樹脂にシリコンガムをグラフト反応させた樹脂は、ポリオレフィン系樹脂にシリコンガムが緩やかに（シリコン成分が架橋構造によりゴム弾性を生ずるほどの高度の架橋構造を持たない事とシリコン成分の撓動性能改良効果を損なわない範囲である）グラフトしていることが必要であり、その指標としては、溶剤（トリクロロエチレン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素やトルエン及びキシレンなどの芳香族炭化水素）を用いた溶出試験により求められたシリコンガムのグラフト率（添加シリコン量から溶出シリコン量を差し引いた量を添加シリコン量で割った値（重量%））で示され、このグラフト率が95～30重量%の範囲であることが必要である。好ましくは90～40重量%、さらに好ましくは90～50重量%の範囲である。

【0036】

グラフト率が30重量%を下回ると、フリーのシリコンガムが増えるため薄肉成形品ハクリが顕化するとともに溶剤接触後の撓動性が顕化するため好ましくなく、95重量%を

10

20

30

40

50

超えるとシリコンガムの架橋が進むため摺動性が悪化するため好ましくない。

ポリオレフィン系樹脂にシリコンガムをグラフト反応させた樹脂中のポリオレフィン系樹脂とシリコンガムの比率は80/20~20/80重量比の範囲であり、好ましくは70/30~30/70重量比の範囲である。ポリオレフィンの比率が80重量比を超えると摺動性の改良効果が小さくなるため好ましくなく、シリコンガムが80重量比を超えるものは製造することが難しく、さらにグラフト率を保持することが困難になるため好ましくない。

【0037】

また、原料に用いられるシリコン化合物は電気接点汚染の観点より環状低分子モノマーやオリゴマーの含有量を極力少なくしたものがより好ましい。

これら、ポリオレフィン系樹脂にシリコンガムをグラフト反応させた樹脂はダウコーニング・アジア社からシリコンマスターベレットとして市販されている。具体的にはSP-100、SP-110、SP-300、SP-310、SP-350などのグレードが挙げられる。

【0038】

これらシリコン化合物を用いる場合の配合割合は、(A)成分と(B)成分100重量部に対して、0.05~15重量部であり、好ましくは0.1~10重量部、さらに好ましくは0.2~7重量部である。添加量が0.05重量部未満では摺動性の改良効果が不十分であり、15重量部を超えて添加すると、摩耗量が増加するとともに成形品のハクリが悪化するため好ましくない。

本発明の(D)成分は、任意成分である。

本発明の(D)成分に用いられる潤滑剤はアルコール、脂肪酸、アルコールと脂肪酸とのエステル、アルコールとジカルボン酸とのエステル、ポリオキシアルキレングリコール及び平均重合度が10~500であるオレフィン化合物の中から選ばれる少なくとも一種である。

【0039】

アルコールとしては1価アルコール、多価アルコールである。1価アルコールの例としてはオクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、ペンタデシルアルコール、セチルアルコール、ヘキサデシルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ノナデシルアルコール、エイコシルアルコール、セリルアルコール、ヘニルアルコール、メリシルアルコール、ヘキシルデシルアルコール、オクチルドデシルアルコール、デシルミリスチルアルコール、デシルステアリルアルコール、ユニリンアルコールなどの飽和または不飽和アルコールがあげられる。

【0040】

多価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、アタングジオール、ペンタングジオール、ヘキサングジオール、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、トレイトール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、アラビトール、リビトール、キシリトール、ソルバイト、ソルビタン、ソルビトール、マンニトールがあげられる。

【0041】

脂肪酸としては、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ヘラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ペンタデシル酸、ステアリン酸、ノノデカン酸、アラキン酸、ペヘン酸、リゲノセリン酸、セロチン酸、ヘキサコン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、アラシジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロピオール酸、ステアロール酸が挙げられ、かかる成分を含有してなる天然に存在する脂肪酸またはこれらの混合物等が挙げられる。これらの脂肪酸はヒドロキシ基で置換されていてもよい。また、合成脂肪酸族アルコールであるユニリンアルコールの末端をカルボキシル変性した合成脂肪酸でもよい。

【0042】

アルコールと脂肪酸のエステルとしては下記に示すアルコールと脂肪酸とのエステルである。アルコールとしては1価アルコール、多価アルコールであり、例えば1価アルコールの例としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール、アミルアルコール、ヘキシルアルコール、ヘプチルアルコール、オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、ペンタデシルアルコール、セチルアルコール、ヘキサデシルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ノナデシルアルコール、エイコシルアルコール、セリルアルコール、ヘヘニルアルコール、メリシルアルコール、ヘキシルデシルアルコール、オクチルドデシルアルコール、デシルミリスチルアルコール、デシルステアリルアルコール、ユニリンアルコール等の飽和・不飽和アルコールが挙げられる。

10

【0043】

多価アルコールとしては、2～6個の炭素原子を含有する多価アルコールであり、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、アタングジオール、ペンタングジオール、ヘキサングジオール、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、ペンタエリスリトール、アラビトール、リビトール、キシリトール、ソルバイト、ソルビタン、ソルビトール、マンニトール等が挙げられる。

【0044】

脂肪酸としては、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデシル酸、ミリスチン酸、ペンタデシル酸、パルミチン酸、ペンタデシル酸、ステアリン酸、ナノデカン酸、アラキン酸、ヘヘン酸、リゲノセリン酸、セロチン酸、ヘフタコン酸、モンタン酸、メリシン酸、ラクセル酸、ウンデシレン酸、オレイン酸、エライジン酸、セトレイン酸、エルカ酸、アラシジン酸、ソルビン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキドン酸、プロビオール酸、ステアロール酸が挙げられ、かかる成分を含有してなる天然に存在する脂肪酸またはこれらの混合物等が挙げられる。

20

【0045】

また、これらの脂肪酸はヒドロキシ基で置換されていてもよい。また、合成脂肪族アルコールであるユニリンアルコールの末端をカルボキシル変性した合成脂肪酸でもよい。これら、アルコール、脂肪酸、アルコールと脂肪酸のエステルの中では、炭素数12以上の脂肪酸とアルコールとのエステルが好ましく、炭素数12以上の脂肪酸と炭素数10以上のアルコールとのエステルがより好ましく、炭素数12～30の脂肪酸と炭素数10～30のアルコールとのエステルがさらに好ましい。

30

【0046】

アルコールとジカルボン酸のエステルはオクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、ウンデシルアルコール、ラウリルアルコール、トリデシルアルコール、ミリスチルアルコール、ペンタデシルアルコール、セチルアルコール、ヘキサデシルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール、ノナデシルアルコール、エイコシルアルコール、セリルアルコール、ヘヘニルアルコール、メリシルアルコール、ヘキシルデシルアルコール、オクチルドデシルアルコール、デシルミリスチルアルコール、デシルステアリルアルコール、ユニリンアルコール等の飽和・不飽和の1級アルコールとシュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セパシン酸、ウンデカニン酸、アラシリン酸、マレイン酸、フマル酸、グルタコン酸等のジカルボン酸とのモノエステル、ジエステル及びこれらの混合物である。これらのアルコールとジカルボン酸のエステルの中では、炭素数10以上のアルコールとジカルボン酸とのエステルが好ましい。

40

【0047】

ポリオキシアルキレングリコール化合物としては、3種類の化合物が挙げられる。第1のグループとしては、アルキレングリコールをモノマーとする重縮合物が挙げられる。例え

50

は、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコールとプロピレングリコールのブロックポリマー等が挙げられる。これらの重合モル数の好ましい範囲は5～1000、より好ましい範囲は10～500である。

【0048】

第2のグループは、第1のグループと脂肪族アルコールとのエーテル化合物である。例えば、ポリエチレングリコールオレイルエーテル（エチレンオキサイド重合モル数5～50）、ポリエチレングリコールセチルエーテル（エチレンオキサイド重合モル数5～50）、ポリエチレングリコールステアリルエーテル（エチレンオキサイド重合モル数5～30）、ポリエチレングリコールラウリルエーテル（エチレンオキサイド重合モル数5～30）、ポリエチレングリコールトリデシルエーテル（エチレンオキサイド重合モル数5～30）、ポリエチレングリコールノニルフェニルエーテル（エチレンオキサイド重合モル数2～100）、ポリエチレングリコールオキチルフェニルエーテル（エチレンオキサイド重合モル数4～50）等が挙げられる。

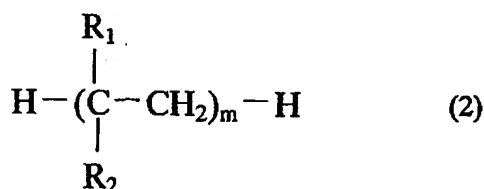
【0049】

第3のグループは、第1のグループと高級脂肪酸とのエステル化合物である。例えば、ポリエチレングリコールモノラウレート（エチレンオキサイド重合モル数2～30）、ポリエチレングリコールモノステアレート（エチレンオキサイド重合モル数2～50）、ポリエチレングリコールモノオレート（エチレンオキサイド重合モル数2～50）等が挙げられる。

平均重合度が10～500であるオレフィン化合物とは以下の式（3）で示される化合物である。

【0050】

【化3】



【0051】

（R₁、R₂は水素、アルキル基、アリール基、エーテル基より選ばれ、各々同一でも異なっていても良い。mは平均重合度で10～500である。アルキル基としては、例えばエチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ラウリル基、セチル基、ステアリル基等であり、アリール基としては、例えばフェニル基、p-ブチルフェニル基、p-オクチルフェニル基、p-ノニルフェニル基、ベンジル基、p-ブチルベンジル基、トリル基、キシリル基等がある。またエーテル基としては例えばエチルエーテル基、プロピルエーテル基、ブチルエーテル基等がある。）

【0052】

具体的にオレフィン化合物を構成するモノマーとしてはエチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブチレン、1-ペンテン、2-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン、1-ヘキセン、2,3-ジメチル-2-ブテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン等で表されるオレフィン系モノマーである。

【0053】

またはアレン、1,2-ブタジエン、1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、シクロペンタジエン等で表されるジオレフィン系モノマーがある。これらオレフィン系モノマー、ジオレフィン系モノマーの2種以上を共重合して得られる化合物であってもかまわない。オレフィン化合物がジオレフィン系

モノマーを重合して得られる化合物である場合は熱安定性向上の観点から慣用の水素添加法を用いて炭素-炭素不飽和結合を極力少なくしたオレフィン化合物を用いる方が好ましい。

【0054】

オレフィン化合物を構成するオレフィン単位の平均重合度 n は10～500の間にある必要があり、好ましくは15～300の範囲であり、さらに好ましくは15～100の範囲である。平均重合度 n が10より小さい場合は長期の摺動特性が低下すると共に金型汚染性へも悪影響を与えるため好ましくない。 n が500より大きい場合は、初期の摺動特性が大きく低下するため好ましくない。

これら潤滑剤を用いる場合の配合割合は(A)成分と(B)成分100重量部に対して、好ましくは0.05～10重量部であり、さらに好ましくは0.1～7重量部、最も好ましくは0.1～5重量部である。また、これらシリコン化合物と潤滑剤は組み合わせて使用することによって摺動相手材に対応した性能が得られる。

【0055】

本発明の(E)成分に用いられる無機充填剤は繊維状、粒子状、板状及び中空状の充填剤が用いられる。繊維状充填剤としては、ガラス繊維、アスベスト繊維、炭素繊維、シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化炭素繊維、窒化炭素繊維、炭素繊維、チタン酸カリウム繊維、さらにステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮、等の金属繊維等の無機質繊維があげられる。また、繊維長の短いチタン酸カリ、酸化亜鉛、酸化チタン等のウイスキーや針状ウォラストナイト(珪酸カルシウム)も含まれる。

【0056】

粉子状充填剤としては、黒鉛、カーボンブラック、導電性カーボンブラック、カーボンナノチューブ、シリカ、石英粉末、ガラスビーズ、ガラス粉、珪酸アルミニウム、カオリン、タルク、クレイ、珪藻土、ネフェリンサイナイト、クリストパライト、ウォラストナイト(珪酸カルシウム)、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化チタン、アルミナ、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト、リン酸カルシウム、ヒドロキシアパタイト、炭化珪素、窒化炭素、窒化炭素、各種金属粉末等があげられる。板状充填剤としてはマイカ、ガラスフレーク、各種金属箔があげられる。

【0057】

中空状充填剤としては、ガラスチューブ、ガラスバルーン、シリカバルーン、シラスバルーン、金属バルーン等があげられる。これらの充填剤は1種又は2種以上を併用して使用することが可能である。

これらの充填剤は表面処理されたもの、表面処理されていないもの、何れも使用可能であるが、成形品表面の平滑性、機械的特性の面から表面処理の施されたものの使用が好ましい場合がある。表面処理剤としては従来公知のものが使用可能である。例えば、シラン系、チタネート系、アルミニウム系、ジルコニウム系等の各種カップリング処理剤が使用できる。

具体的にはN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、イソプロピルトリスステアロイルチタネート、ジイソプロポキシアンモニウムエチルアセテート、n-ブチルジルコネート等が挙げられる。

【0058】

これらの充填剤の粒子径は各々の充填剤の使用目的によって決まってくるため、特に規定されないが、その使用目的から以下の様に区分される。

(1) 成形品表面外観と摺動性の付与

成形品の表面外観と優れた摺動性を付与するという観点からは、無機充填剤の粒子径は体積平均粒子径で100 μ m以下のものが使用され、50 μ m以下が好ましく、30 μ m以下がより好ましい。この目的で好ましく用いられる無機充填剤は具体的には、チタン酸カリウイスキー、ウォラストナイト(針状、粒状)、炭酸カルシウム、タルク、黒鉛、ネフェリンサイナイト、ヒドロキシアパタイト、シリカ、カーボンブラック、カオリンが好ま

10

20

30

40

50

しく、チタン酸カリウンスカー、ウォラストナイト（針状、粒状）、炭酸カルシウム、タルク、カーボンブラックが特に好ましい。

【0059】

（２）剛性の付与

成形品に高いレベルの剛性を付与するという観点からは、ガラス繊維、ガラスフレーク、炭素繊維、マイカなどが用いられる。

（３）導電性の付与

成形品に導電性を付与するという観点からは、カーボンブラック、導電性カーボンブラック、カーボンナノチューブ、炭素繊維などが用いられる。

【0060】

これら充填剤の添加割合は（Ａ）ポリオキシメチレン樹脂、（Ｂ）ポリウレタンスチレン共役ジエンブロックポリマーからなる樹脂１００重量部に対して、０．５～１５０重量部の範囲で用いられ、好ましくは１～１００重量部の範囲である。０．５重量部未満では充填剤の補強効果が不十分であり、１５０重量部を超えると表面外観の悪化とともに成形加工性や耐衝撃性が低下するため好ましくない。

【0061】

さらに本発明のポリオキシメチレン樹脂組成物は所望に応じて、本発明の目的を損なわない範囲で、従来ポリオキシメチレン樹脂で用いられる各種の添加剤（例えば、本願記載以外の潤滑材、耐衝撃改良材、他樹脂、結晶核剤、離型剤、染料、顔料など）を用いることが出来る。

本発明の樹脂組成物の製造方法は一般的に使用されている溶融混練機を用いることができる。溶融混練機としてはニーダー、ロールミル、単軸押出機、二軸押出機、多軸押出機等上げることができる。このときの加工温度は１８０～２４０℃であることが好ましく、品質や作業環境の保持のためには不活性ガスによる置換や一段及び多段ベントで脱気することが好ましい。

【0062】

本発明の成形体は、射出成形法、ホットランナー射出成形法、アウトサート成形法、インサート成形法、ガスアシスト中空射出成形法、金型の高周波加熱射出成形法、圧縮成形法、インフレーション成形、ブロー成形、押出成形或いは押出成形品の切削加工等の成形法で成形される。

かかる成形品は、ギア、カム、スライダー、レバー、アーム、クラッチ、フェルトクラッチ、アイドラギア、フリー、ローラー、コロ、キーステム、キートップ、シャッター、リール、シャフト、関節、軸、軸受けおよびガイド等に代表される機構部品、アウトサート成形の樹脂部品、インサート成形の樹脂部品である。

【0063】

また、シャーシ、トレイ、側板、プリンターおよび複写機に代表されるオフィスオートメーション機器用部品、VTR（Video Tape Recorder）、ビデオムービー、デジタルビデオカメラ、カメラおよびデジタルカメラに代表されるカメラまたはビデオ機器用部品、カセットプレイヤー、DAT、LD（Laser Disk）、MD（Mini Disk）、CD（Compact Disk）〔CD-ROM（Read Only Memory）、CD-R（Recordable）、CD-RW（Rewritable）を含む〕、DVD（Digital Versatile Disk）〔DVD-ROM、DVD-R、DVD-RW、DVD-RAM（Random Access Memory）、DVD-Audioを含む〕、その他光ディスクドライブ、MF D、MO、ナビゲーションシステムおよびモバイルパーソナルコンピュータに代表される音楽、映像または情報機器、携帯電話およびファクシミリに代表される通信機器用部品、電気機器用部品、電子機器用部品である。

【0064】

また、自動車用の部品としてガソリンタンク、フュエルポンプモジュール、バルブ類、ガソリンタンクフランジ等に代表される燃料廻り部品、ドアロック、ドアハンドル、ウイン

10

20

30

40

50

ドウレギュレータ、スピーカーグリル等に代表されるドア廻り部品、シートベルト用スリッパリング、フレスボタン、スルーアンカー、タンク等に代表されるシートベルト周辺部品、コンブスイッチ部品、スイッチ類およびクリップ類の部品。

【0065】

さらにシャープペンシルのペン先およびシャープペンシルの芯を出し入れする機構部品、洗面台および排水口、排水栓開閉機構部品、自動販売機の開閉部ロック機構および商品排出機構部品、衣料用のコードストッパー、アジャスターおよびボタン、散水用のノズルおよび散水ホース接続ジョイント、階段手すり部および床材の支持具である建築用品、使い捨てカメラ、玩具、ファスナー、チェーン、コンベア、バックル、スポーツ用品、自動販売機、家具、楽器および住宅設備機器に代表される工業部品として好適に使用できる。

10

【0066】

【発明の実施の形態】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。はじめに、実施例および比較例で使用する成分の内容と評価方法を以下に示す。

1. 使用成分の内容

A. ポリオキシメチレン樹脂

A-1: 1, 3ジオキソラン 1, 3モル%を共重合成分として含む、曲げ弾性率 2600 MPa で、メルトフローレート 9.0g/10分 (ASTM D-1238-57T) のポリオキシメチレンコポリマー

A-2: 1, 3ジオキソラン 0.5モル%を共重合成分として含む、曲げ弾性率 2900 MPa で、メルトフローレート 9.0g/10分 (ASTM D-1238-57T) のポリオキシメチレンコポリマー

20

【0067】

(B) ポリウレタン-スチレン共役ジエンブロックポリマー、その他

B-1: TU-H8565 株式会社クラレ製 (ポリウレタン/スチレン-イソフレン-スチレンブロックポリマー=50/50重量比)

B-2: TU-HM45395 株式会社クラレ製 (ポリウレタン/スチレン-イソフレン-スチレンブロックポリマー=50/50重量比)

B-3: TU-S8565 株式会社クラレ製 (ポリウレタン/スチレン-イソフレン-スチレンブロックポリマー=50/50重量比)

30

B-4: 熱可塑性ポリウレタン、8165 株式会社クラレ製 (ポリウレタン)

B-5: スチレン-イソフレン-スチレンブロック共重合体

ハイブラー5127 株式会社クラレ製

【0068】

(C) 潤滑剤

C-1: シリコングラフトポリエチレン (SP-350 ダウコーニング・アジア社製)

C-2: 平均重合度 5000 のポリジメチルシロキサン

C-3: ミリスチン酸セチルエステル

C-4: ポリエチレングリコール (分子量 6000)

40

(D) 無機充填材

D-1: タルク (平均粒子径 3 μm)

D-2: 粒子状ワラストナイト (平均粒子径 3 μm、アスペクト比 3)

【0069】

【評価方法】

(1) 物性評価

実施例及び比較例で得られたペレットを 80℃で 3 時間乾燥した後、シリンダー温度 200℃に設定された 5 オンス成形機 (東芝機械 (株) 製 IS-100E) を用いて、金型温度 70℃、冷却時間 30 秒の条件で物性評価用試験片を成形した。この試験片を用いて下記の試験を行った。

50

- 1) 引張強度、伸度: ASTM D 638に基づいて測定。
- 2) 曲げ強度、弾性率: ASTM D 790に基づいて測定。
- 3) アイソッド衝撃強度: ASTM D 256に基づいて測定。
- 4) ウエルド部伸度: 両端にゲートのあるダンベル試験片を用いて成形し、1)に従って測定した。

5) 薄肉成形品剥離

実施例及び比較例で得られたペレットを80℃で3時間乾燥した後、シリンダー温度200℃に設定された(無機充填剤添加系は220℃に設定)5オンス成形機(東芝機械(株)製IS-100GN)を用い金型温度80℃、射出圧力一定で、射出速度を変化させて、厚さ1mm、幅5mmの渦巻状の薄肉成形品を成形し、表面のハクリを評価した。評価の基準は以下の通り。

- : 射出速度80%でハクリが認められないもの。
- : 射出速度80%以上でハクリが認められるもの。
- △: 射出速度40%以上でハクリが認められるもの。
- ×: 射出速度20%以上でハクリが認められるもの。

【0070】

(2) 損失係数

実施例及び比較例でえられたペレットを80℃で3時間乾燥した後、シリンダー温度200℃に設定された5オンス成形機(東芝機械(株)製IS-100E)を用いて、金型温度70℃、冷却時間30秒の条件で、厚さ3.0mm×幅13mm×長さ175mmのダンベル成形品を作成した。この成形品を用い、無響音室にて、片方の端部を固定し、その固定端の根元をインパルスハンマーで打撃した際の放射音を測定したものであり、小野測器社製の音響解析システムにより、ハンマーの加振力信号とマイクロホンの音圧信号との周波数応答関数を求めたものである。数値の大きい方が、制振性能・消音性能に優れる。

【0071】

(3) 摺動性能

実施例及び比較例で得られたペレットを80℃で3時間乾燥した後、シリンダー温度200℃に設定された1オンス成形機(東洋機械金属(株)製TI-30G)で金型温度70℃、冷却時間20秒の条件で、厚さ3mmの平板を成形し試験片とした。この試験片を、往復動摩擦摩耗試験機(東洋精密(株)製AFT-15MS型)を用いて荷重2kg、線速度30mm/sec、往復距離20mmおよび環境温度23℃で5000回往復し、摩擦係数と摩耗量を測定した。相手材料としては、SUS304試験片(直径5mmの球)とポリオキシメチレン樹脂試験片(旭化成工業(株)製テナック-C4520を用いて成形した直径5mmの円筒状で先端R=2.5mm)を用いた。

【0072】

【実施例1】

(A-1)成分のポリオキシメチレン樹脂 80重量部(安定剤としてトリエチレングリコールビス〔3-(3-セーブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)フロビオネート〕0.3重量%、ポリアミド66 0.05重量%、ステアリン酸カルシウム0.10重量%を含む)、(B-1)成分のポリウレタンスチレン共役ジエンプロックポリマー 20重量部および(C-3)成分のシリコングラフトポリエチレン 3重量部をブレンダーで均一ブレンダーした後、200℃に設定されたL/D=30の30mmφニ軸押出機を用いてスクリー回転数200rpm、10kg/hで溶融混練を行った。押出された樹脂はストランドカッターでペレットとした。このペレットを用いて測定を行い、結果を表1に示した。

【0073】

【実施例2～5】

(C-1)成分を表1に示す成分および量に変更し、実施例1と同様に実施した。結果を表1に示す。

10

20

30

40

50

【0074】

【比較例1】

(C-1)成分を添加しない以外は実施例1と同様に実施した。結果を表1に示す。

【0075】

【比較例2】

(C-1)成分に替わって(C-3)成分を表1に示す量添加する以外は実施例1と同様に実施した。結果を表1に示す。

【0076】

【実施例6～10および比較例3、4】

(B-1)成分を(B-2)成分に変更し、実施例6～10は実施例1～5、また比較例3、4は比較例1、2と同様に実施した。結果を表2に示す。 10

【0077】

【実施例11～15および比較例5、6】

(B-1)成分を(B-3)成分に変更し、実施例11～15は実施例1～5また、比較例5、6は比較例1、2と同様に実施した。結果を表3に示す。

【0078】

【実施例16～18】

(A-1)成分を(A-2)成分に変更する以外は実施例1、実施例3および実施例4と全く同様に実施した。結果を表4に示す。

【0079】

【実施例19】

(A-1)成分のポリオキシメチレン樹脂80重量部(安定剤としてトリエチレングリコールビス-[3-セブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル]フロビオネート)0.3重量%、ポリアミド66 0.05重量%、ステアリン酸カルシウム0.10重量%を含む)、(B-2)成分のポリウレタンスチレン共役ジエンブロックポリマー20重量部、(C-3)成分のシリコングラフトポリエチレン3重量部及び(D-1)成分のタルク10重量部をブレンダーで均一ブレンドした後、200℃に設定されたL/D=30の30mmφ二軸押出機を用いてスクリュウ回転数200rPm、10kg/hで熔融混練を行った。押出された樹脂はストランドカッターでペレットとした。このペレットを用いて測定を行い、結果を表4に示した。 30

【0080】

【実施例20】

(D-1)成分を(D-2)成分に変更する以外は、実施例19と全く同様に実施した。結果を表4に示す。

【0081】

【比較例7～9】

(B-1)成分を(B-4)成分に変更する以外は比較例1、実施例1および実施例2と全く同様に実施した。結果を表5に示す。

【0082】

【比較例10～12】

(B-1)成分を(B-5)成分に変更する以外は比較例1、実施例1および実施例2と全く同様に実施した。結果を表5に示す。 40

【0083】

【比較例13、14】

(B-1)成分を(B-4)と(B-5)成分の併用とする以外は比較例1と全く同様に実施した。結果を表5に示す。

【0084】

【表1】

			実施例 - 1	実施例 - 2	実施例 - 3	実施例 - 4	実施例 - 5	比較例 - 1	比較例 - 2	
組 成	(A)ポリオキシメチレン 樹脂	(A-1)	80	80	80	80	80	80	80	
		(A-2)								
	(B)PU-SIS7 [®] ロック	(B-1)	20	20	20	20	20	20	20	
		(B-2)		・						
		(B-3)								
		(B-4)								
		(B-5)								
	(C)潤滑材	(C-1)	3		2	3	3			
		(C-2)		1.8	0.6					
		(C-3)				1.5			1.5	
(C-4)						1.5				
結 果	物性・ その他	引張強度(MPa)		35	36	35	35	36	38	37
		引張伸度(%)		85	90	83	91	91	96	93
		曲げ強度(MPa)		48	46	48	47	47	52	49
		曲げ弾性率(MPa)		1250	1280	1230	1240	1250	1380	1280
		アイゾット 衝撃強度(J/m)		98	99	102	98	98	106	98
		ウルト 伸度(%)		6	5	6	7	7	8	8
		薄肉成形品剥離		◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
		損失係数(%) 23℃		4.3	3.8	4.5	4.5	4.4	3.7	3.6
	45℃		5.4	4.8	5.6	5.5	5.6	5.1	4.9	
	摺動性	対POM	摩擦係数(μ)							
			5000回	0.10	0.25	0.08	0.10	0.11	0.55	0.50
			摩耗量(μm)							
			5000回	12	30	8	12	12	120	110
		対SUS	摩擦係数(μ)							
5000回			0.20	0.18	0.15	0.13	0.13	0.35	0.15	
		摩耗量(μm)								
		5000回	28	24	18	10	10	45	20	

【 0 0 8 5 】
【 表 2 】

			実施例 - 6	実施例 - 7	実施例 - 8	実施例 - 9	実施例 - 10	比較例 - 3	実施例 - 4
組 成	(A)ポリオキシメチレン 樹脂	(A-1)	80	80	80	80	80	80	80
		(A-2)							
	(B)PU-SIS7' ロック	(B-1)							
		(B-2)	20	20	20	20	20	20	20
		(B-3)							
		(B-4)							
		(B-5)							
	(C)潤滑材	(C-1)	3		2	3	3		
		(C-2)		1.8	0.6				
		(C-3)				1.5			1.5
		(C-5)					1.5		
結 果	物性・ その他	引張強度 (MPa)	38	39	38	35	36	40	37
		引張伸度 (%)	88	93	85	91	90	95	93
		曲げ強度 (MPa)	51	52	49	47	47	54	52
		曲げ弾性率 (MPa)	1290	1330	1260	1240	1250	1400	1320
		アイゾット 衝撃強度 (J/m)	83	85	83	98	96	85	85
		ウルト 伸度 (%)	8	5	6	7	7	8	8
		薄肉成形品剥離	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎
		損失係数 (%) 23℃	6.0	5.6	6.3	6.1	6.1	5.4	5.4
		45℃	6.9	6.0	7.0	7.0	7.2	6.2	5.9
	摺動性	対POM	摩擦係数 (μ)						
			5000回	0.10	0.25	0.08	0.10	0.11	0.52
		5000回	摩耗量 (μm)						
			12	35	7	12	13	110	115
		対SUS	摩擦係数 (μ)						
			5000回	0.21	0.18	0.14	0.13	0.13	0.39
		5000回	摩耗量 (μm)						
			29	25	16	11	11	55	21

【 0 0 8 6 】
【 表 3 】

			実施例 - 11	実施例 - 12	実施例 - 13	実施例 - 14	実施例 - 15	比較例 - 5	比較例 - 6	
組 成	(A)ポリオキシメチレン 樹脂	(A-1)	80	80	80	80	80	80	80	
		(A-2)								
	(B)PU-SIS7'ロック	(B-1)								
		(B-2)								
		(B-3)	20	20	20	20	20	20	20	
		(B-4)								
		(B-5)								
	(C)潤滑材	(C-1)	3		2	3	3			
		(C-2)		1.8	0.6					
		(C-3)				1.5			1.5	
		(C-4)					1.5			
	結 果	物性・ その他	引張強度(MPa)		36	37	35	35	36	38
引張伸度(%)			88	89	86	86	82	90	88	
曲げ強度(MPa)			50	50	48	49	49	53	50	
曲げ弾性率(MPa)			1280	1310	1220	1260	1270	1350	1330	
アイゾット衝撃強度(J/m)			110	125	115	110	110	120	123	
ウィルト伸度(%)			7	6	6	7	7	8	8	
薄肉成形品剥離			◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	
損失係数(%) 23℃			3.6	3.5	3.6	3.7	3.7	3.3	3.4	
45℃		4.7	4.4	4.8	4.8	4.9	4.3	4.5		
摺動性		対POM	摩擦係数(μ)							
			5000回	0.10	0.28	0.07	0.10	0.10	0.49	0.46
		対SUS	摩擦係数(μ)							
			5000回	0.19	0.17	0.14	0.13	0.12	0.34	0.15
			摩耗量(μm)							
			5000回	12	40	8	12	12	105	85
		摩耗量(μm)								
		5000回	25	23	16	10	10	48	18	

【 0 0 8 7 】

【表 4】

10

20

30

40

			実施例 -16	実施例 -17	実施例 -18	実施例 -19	実施例 -20	
組成	(A) ポリオキシメチレン 樹脂	(A-1)				80	80	
		(A-2)	80	80	80			
	(B) PU-SIS7 ロック	(B-1)	20	20	20			
		(B-2)				20	20	
		(B-3)						
		(B-4)						
		(B-5)						
	(C) 潤滑材	(C-1)	3	2	3	3	3	
		(C-2)		0.6				
		(C-3)			1.5			
		(C-4)						
	(D) 無機充填剤	(D-1)				10		
		(D-2)					10	
結果	物性・ その他	引張強度(Mpa)		40	41	39	42	38
		引張伸度(%)		90	92	92	45	71
		曲げ強度(Mpa)		56	55	56	56	48
		曲げ弾性率(MPa)		1430	1460	1430	1320	1200
		70℃ 衝撃強度(J/m)		120	120	125	59	68
		ウィルト 伸度(%)		6	6	7	4	5
		薄肉成形品剥離		◎	◎	◎	◎	◎
		損失係数(%) 23℃ 45℃		3.7 4.7	3.6 4.6	3.7 4.7	7.5 8.3	7.8 8.5
	摺動性	対POM	摩擦係数(μ) 5000回	0.08	0.06	0.08	0.20	0.18
			摩耗量(μm) 5000回	8	5	6	35	15
		対SUS	摩擦係数(μ) 5000回	0.15	0.13	0.11	0.28	0.16
			摩耗量(μm) 5000回	20	16	10	35	6

【 0 0 8 8 】

【 表 5 】

			比較例 - 7	比較例 - 8	比較例 - 9	比較例 - 10	比較例 - 11	比較例 - 12	比較例 - 13	比較例 - 14	
組 成	(A)ポリオキシメチレン 樹脂	(A-1)	80	80	80	80	80	80	80	80	
		(A-2)									
	(B)PU-SIS7' ロック	(B-1)									
		(B-2)									
		(B-3)									
		(B-4)	20	20	20				10	10	
		(B-5)				20	20	20	10	10	
	(C)潤滑材	(C-1)		3			3			3	
		(C-2)			1.8			1.8			
		(C-3)									
		(C-4)									
結 果	物性・ その他	引張強度 (Mpa)	38	36	39	32	30	32	35	32	
		引張伸度 (%)	150	120	150	50	55	51	67	55	
		曲げ強度 (Mpa)	48	46	50	54	52	52	52	50	
		曲げ弾性率 (MPa)	1130	1100	1150	1450	1400	1420	1290	1240	
		アイグッド衝撃強度 (J/m)	147	115	152	46	42	45	56	48	
		ワルド伸度 (%)	3	1	1	10	7	5	5	3	
		薄肉成形品剥離	◎	○	×	×	×	×	△	△	
		損失係数 (%) 23℃	3.4	3.4	3.4	7.2	7.3	7.2	4.9	4.8	
	45℃	4.5	4.4	4.4	8.2	8.0	8.0	6.3	6.2		
	摺動性	対POM	摩擦係数 (μ)								
			5000回	0.73	0.20	0.35	0.52	0.15	0.21	0.65	0.18
			摩耗量 (μm)								
			5000回	185	75	130	95	25	45	135	50
		対SUS	摩擦係数 (μ)								
			5000回	0.38	0.28	0.30	0.38	0.15	0.21	0.36	0.21
			摩耗量 (μm)								
			5000回	58	50	45	54	20	36	47	30

【発明の効果】

本発明の組成物は、ポリオキシメチレン樹脂に耐衝撃性、制振性ととともに優れた摺動性を付与しウェルド、薄肉成形品、剥離性能を付加したものであり、OA機器、VTR機器、音楽・映像・情報機器、通信機器、自動車内外装部品および工業雑貨に好適である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J002 BP01X CB00W CH024 CH054 CK02X CP173 DA017 DA027 DA037 DA077
DA097 DA117 DC007 DE097 DE107 DE117 DE137 DE147 DE237 DG047
DG057 DH047 DJ007 DJ017 DJ027 DJ037 DJ047 DJ057 DK007 DL007
EC016 EF016 EH016 EH086 FA017 FA047 FA067 FA107 FD017 FD040
FD070 FD080 FD176 FD200 GM00 GN00 GQ00 GS00

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.